Quantitative Untersuchungen über die Wirkungsweise von Zusätzen beim Färben von Acetatseide mit basischen Farbstoffen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Peter Ferdinand Bernoulli

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0040

Quantitative Untersuchungen über die Wirkungsweise von Zusätzen beim Färben von Acetatseide mit basischen Farbstoffen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Peter Ferdinand Bernoulli

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren P. Ruggli und F. Bürki.

Basel, den 13. Juni 1933.

Prof. Dr. *M. Reinhard*,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVI
Fasciculus Quintus.

Quantitative Untersuchungen über die Wirkungsweise von Zusätzen beim Färben von Acetatseide mit basischen Farbstoffen.

Es ist seit langem bekannt, dass beim Färben von Acetatseide mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Farbstoffen die als Emulgierungs- oder Dispergierungsmittel verwendeten Badzusätze eine wichtige, wenn nicht gar ausschlaggebende Rolle für das Zustandekommen der Färbung spielen. Jeder Praktiker weiss, dass durch geeignete Zusätze zum Bad die Affinität des Farbstoffes zur Faser stark vermindert, bzw. stark erhöht werden kann. In den letzten Jahren wurden immer wieder neue Verfahren veröffentlicht, die diese Erhöhung der Affinität bezwecken.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschliesslich mit den Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe, also nur mit einer einzigen technisch besonders aussichtsreichen Gruppe der bisher vorgeschlagenen Zusätze. Es sind nämlich zwei Gruppen zu unterscheiden. Die erste, hier nicht berücksichtigte Gruppe, bewirkt nach Angaben der Literatur und der Patentschriften eine Erhöhung der Affinität durch eine Änderung des Zustandes der Faserquellung.

Hiezu gehört das grundlegende Verfahren der *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*[1]), bei welchem Acetylcellulose in Gegenwart von Alkoholen, Ketonen oder organischen Säuren gefärbt wird. Bekanntlich lassen besonders höhere Alkohole, aber auch niedere Ketone und Säuren die Acetatseide aufquellen. Bei derartigen Verfahren besteht die Erhöhung der Affinität des Farbstoffs zur Faser, also auch das Zustandekommen der Färbung, auf einer Vergrösserung und Auflockerung der Oberfläche durch das zugesetzte Quellungsmittel. Gleiches gilt auch von dem Verfahren von *Knoll*[2]).

Diese lange Zeit fast in Vergessenheit geratenen Verfahren wurden in letzter Zeit wieder aufgenommen. Es sei hier nur auf die englischen Patente der *British Celanese* verwiesen, wo wiederum Alkohole, und zwar mehrwertige, zur Verwendung gelangen[3]).

Noch verschiedene andere bekannte organische Lösungs- und Quellungsmittel wurden vorgeschlagen. So werden nach *Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.* und *I. G. Farbenindustrie A. G.* dem Färbebade Pyridin[4]) oder hydrierte isocyclische Basen wie Hexahydro-anilin zugesetzt[5]). Dieses Prinzip der Verwendung von Quellungs- oder Lösungsmitteln wurde sogar Gegenstand eines besonderen Patentes der *I. G. Farbenindustrie A.G.*, worin das Kaltfärben mit Dispersionsfarbstoffen beansprucht wird[6]).

In diesem Zusammenhang sei noch das Druckverfahren der *Imperial Chemical Industries Ltd.* erwähnt, worin eine Erhöhung der Ausbeute an Farbstoff durch Zusatz von Oxyäthylaminen (Äthanolamin) erreicht werden soll.

[1]) D.R.P. 193135. [2]) D.R.P. 199559.
[3]) E.P. 282036, E.P. 313450, E.P. 313451.
[4]) E.P. 215373, D.R.P. 439004.
[5]) E.P. 293766, D.R.P. 486696.
[6]) D.R.P. 547348.

Auf demselben Prinzip beruhen auch die Patente der *American Celanese*, worin das Färben von Acetatseide in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln allein oder zusammen mit Türkischrotöl beansprucht wird[1]).

Neben den oben zitierten Verbindungen, deren reiner Lösungsmittelcharakter noch einmal festgestellt sei, wurden noch andere Körper vorgeschlagen, die unseres Erachtens infolge ihrer spezifischen Eigenschaften auch auf Acetatseide eine quellende Wirkung ausüben. Es handelt sich hier um den Zusatz von Natriumphenolat[2]), Ammoniumrhodanid[3]), sowie um Alkalimetallsalze der Oxy- und Polyoxyverbindungen der aromatischen Reihe, z. B. Salze des Phenols, Kresols, Resorcins usw.[4]).

Die zweite Gruppe der Zusätze, die uns in bestimmter Hinsicht besonders interessiert, umfasst die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und der aromatischen Reihe. Diese wirken anscheinend weder quellend noch lösend auf Acetatseide; dagegen beeinflussen sie den Dispersitätsgrad der angewandten Farbstoffe erheblich.

Ohne nochmals auf die grundlegenden und altbekannten Patente zurückzukommen, in denen die Verwendung von Türkischrotöl als Dispergierungsmittel für Acetatseidenfarbstoffe angegeben ist, werden wir uns nur mit solchen Zusätzen beschäftigen, die den Patentansprüchen nach einen ganz bestimmten Zweck erfüllen sollen. Wie bereits erwähnt wurde, besteht dieser Zweck in der behaupteten spezifischen Erhöhung der Affinität des Farbstoffes zur Acetatseidenfaser. In dieser Hinsicht wurden als Derivate von aliphatischen Verbindungen sulfierte Mineralöle vorgeschlagen[5]); sulfierte Rizinusöle und deren Kondensationsprodukte sollen der Literatur nach ebenfalls eine derartige Wirksamkeit besitzen[6]).

Weit wirkungsvoller als diese Derivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe sollen Sulfosäuren aromatischer und hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe sein. Es seien besonders Verbindungen genannt wie alkylierte Naphtalinsulfosäuren, künstliche Gerbstoffe, wie z. B. die Kondensationsprodukte von Naphtalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Naphtensulfosäuren usw. Die *I. G. Farbenindustrie A.-G.* beansprucht[7]) allgemein die Verwendung von echten Sulfosäuren, die fettspaltende, gerbende oder seifenartige Wirkung haben und sich nicht von Fettsäuren ableiten[8]). Als Gerbstoffe wurden auch die Schweflungsprodukte der Phenole,

[1]) U.S.P. 1723271, 1738978, 1803008, 1792152.

[2]) D.R.P. 439111, *I. G. Farbenindustrie A.G.*

[3]) E.P. 158340, *British Cellulose and Chemical Mfg. Co.*

[4]) E.P. 262506, *British Celanese.*

[5]) E.P. 354326, *Twitchell Process Co.*; U.S.P. 1738660, *Gen. Anilin Works (I. G. Farbenindustrie A.G.)*; U.S.P. 1610961, *I.G. Farbenindustrie A.G.*

[6]) E.P. 273819, E.P. 273820, *British Celanese*; E.P. 295024, *E. I. du Pont de Nemours.*

[7]) D.R.P. 480298.

[8]) E.P. 299787, *I. G. Farbenindustrie A.G.*; U.S.P. 1616103, *British Dyestuffs Corp*; E.P. 300299, *Gesellschaft für chemische Industrie.*

die Katanole, vorgeschlagen[1]). Laut kürzlich erschienenen Patentanmeldungen der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* wird die Aufnahmefähigkeit der Acetatseide für Farbstoffe wesentlich erhöht durch eine Vorbehandlung der Faser mit tetrahydro-naphtalin-α-sulfosaurem Natrium bzw. mit Salzen der Thioschwefelsäure[2]).

Nach dieser kurzen Zusammenstellung einiger Patente muss noch auf verschiedene in letzter Zeit erschienene Arbeiten hingewiesen werden, in denen die Wirksamkeit der Zusätze beim Färben von Acetatseide besprochen wird. Dazu gehört insbesondere die Arbeit von *Gerstner*[3]), worin die Verwendung von neuartigen Seifeersatzprodukten wie z. B. der Gardinole (Fettalkoholsulfonate) erwähnt ist.

Kurz vor Fertigstellung des experimentellen Teiles der vorliegenden Arbeit veröffentlichte *K. Lauer*[4]) eine Arbeit, die die Wirkungsweise sulfosaurer Salze beim Färben von Acetatseide mit wasserunlöslichen Suspensionsfarbstoffen aufzuklären sucht.

Versuche von Lauer.

Der Vorgang, dass Acetatseide von wasserunlöslichen Suspensionsfarbstoffen angefärbt wird, gilt heute allgemein als feste echte Lösung des Farbstoffes in der Acetatseide[5]).

Ist nun die Suspension nicht gleichmässig, oder zieht der Farbstoff zu rasch auf, so wird die Färbung unegal. Dies sucht man in der Praxis zu vermeiden durch Zusatz von Seife oder von aromatischen Sulfosalzen. *Lauer* untersucht die Wirkungsweise der letzteren. Als Farbstoffe wurden 1- und 2-Amino-anthrachinon, sowie 1,4-Diaminoanthrachinon verwendet. Die Pasten waren frei von anorganischen Salzen und möglichst homogen. Auch bei den in die Untersuchung einbezogenen Zusätzen, nämlich den Natriumsalzen der Disulfosäuren von Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Carbazol, ferner bei Nekal A, wurde mehr Gewicht auf Abwesenheit von anorganischen Beimengungen gelegt als auf Einheitlichkeit in der Zusammensetzung der betreffenden aromatischen Verbindung.

Beim Färben von Acetatseide mit Suspensionsfarbstoffen und weiteren Zusätzen war eine doppelte Grenzflächenwirkung zu erwarten, nämlich Farbstoff-Dispersionsmittel und Dispersionsmittel-Acetatseide, die beide getrennt untersucht wurden.

Nach den Theorieen von *Gibbs* übt ein Stoff, der die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzt, auf oberflächenaktive Nichtleiter eine lösende Wirkung aus. An den vorliegenden Sulfosalzen wurde nun die Oberflächenspannung gemessen, sowie die löslichkeitserhöhende Wirkung auf Amylalkohol und Anilin. Im allgemeinen stimmte die Reihenfolge der Salze, aufgestellt nach ihrer quantitativen Wirksamkeit, überein. Es herrschte jedoch keine strenge Proportionalität zwischen Oberflächenspannung und löslichkeitserhöhender Wirkung. In der Färberei werden jedoch so geringe Konzentrationen angewandt, dass mit Ausnahme des Nekal A die Oberflächenspannung nicht merklich herabgesetzt wird. Auch die Erhöhung der Löslichkeit bleibt unmessbar klein.

[1]) D.R.P. 473454, *I. G. Farbenindustrie A.G.*

[2]) D.R. Patentanmeldung I. 41612 vom 19. V. 1931 und D.R. Patentanmeldung I. 43550 vom 21. I. 1932.

[3]) *Gerstner*, Die Seide, **37**, 201 (1932).

[4]) *K. Lauer*, Koll. Z. **61**, 91ff. (Oktober 1932).

[5]) *V. Kartaschoff*, Helv. **8**, 928ff. (1925); **9**, 152ff. (1926); **12**, 813ff. (1929). *K. H. Meyer*, Textilber. **6**, 737 (1925); *Brandenburger*, Textilber. **10**, 215 (1929).

Wesentlicher ist der Einfluss der Zusätze auf den Dispersitätsgrad der Farbstoffsuspensionen. Für alle Versuche mit ein und demselben Farbstoff wurde die gleiche Ausgangspaste verwendet.

Nach dem Zusatz der verschiedenen Sulfosalze zeigten die Farbstoffsuspensionen eine verschiedene Stabilität. Als deren relatives Mass wurde die Absitzgeschwindigkeit bestimmt. Alle Zusätze äusserten sich in dem Sinn, dass die Absitzgeschwindigkeit verringert, also die Stabilität erhöht wurde. Es liess sich somit eine Reihe aufstellen: ohne Zusatz, mit Zusatz von anthracen-, phenanthren-, naphtalin-disulfosaures Natrium, Nekal A, benzol- und carbazol-disulfosaurem Natrium.

Nach *Lauer* kommt eine Verkleinerung der Primärteilchen nicht in Frage; dagegen dürften die durch Agglomeration gebildeten Sekundärteilchen durch die spezifische Wirkung der Sulfosalze verschieden weitgehend wieder dispergiert werden, indem die Farbstoffteilchen Sulfosalze addieren statt anderer Farbstoffteilchen.

Dieselbe Reihenfolge: ohne Zusatz, anthracen-, phenanthren-, naphtalin-disulfosaures Natrium, Nekal A, benzol- und carbazol-disulfosaures Natrium ergibt sich auch aus Messungen der relativen Wanderungsgeschwindigkeit. Alle drei Farbstoffe wanderten zur Anode, waren also negativ geladen. Durch äquimolekulare Mengen der Zusätze wurden sie in obiger Reihenfolge stärker negativ aufgeladen. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, dass mit wachsender Grösse des Kohlenstoffkerns der saure Charakter einer aromatischen Verbindung zunimmt. Carbazol mit seinem Stickstoffring dagegen ist ausgesprochen basisch.

Derartige Messungen ergaben gleichzeitig, dass bei einem Überschuss an Dispersionsmittel die peptisierende Wirkung aufhört und die aussalzende der Sulfosalze in den Vordergrund tritt. Praktisch ergibt sich daraus, dass für alle Zusätze das Optimum der peptisierenden Wirkung erst durch Versuche ermittelt werden muss.

Für die Grenzfläche Dispersionsmittel-Acetatseide wurde untersucht, ob die Acetatseidenfaser merkliche Mengen der Sulfosalze aufnimmt. Dabei scheinen sich mehrere Vorgänge zu überlagern; so viel aber geht aus den Messungen hervor, dass es sich weder um eine echte Lösung, noch um eine Adsorptionsverbindung handeln kann.

Schliesslich wurden Acetatseidensträngchen mit den verschiedenen Zusätzen gefärbt. Die Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Aufnahmegeschwindigkeit des Farbstoffes durch die Faser verzögert wird, und zwar spezifisch für jedes Sulfonat. Immer lassen sich jedoch dieselben Sättigungskonzentrationen erreichen, wenn auch manchmal nur durch Anwendung von mehr Farbstoff oder durch längere Färbedauer. Auch die Möglichkeit einer Verdrängung des Farbstoffes aus der Faser durch das Sulfosalz dürfte ausgeschlossen sein.

Eine Zusammenstellung der Zusätze nach ihrer Wirksamkeit, wobei als Mass die Anzahl mg Farbstoff, die von der Faser nach einer Stunde aufgenommen waren, diente, ergab folgende Reihe: ohne Zusatz, carbazol-, benzol-disulfosaures Natrium, Nekal A, naphtalin-, phenanthren-, anthracen-disulfosaures Natrium. Sie stimmt überein mit der Reihe, wie sie für die Stabilitätserhöhung aufgestellt wurde, wenn man dieser das raschere Aufziehen zuordnet, mit der einzigen Ausnahme „ohne Zusatz"; trotz grosser Dispersion zeigt diese die grösste Aufziehgeschwindigkeit. *Lauer* gibt dafür folgende Erklärung: durch die oberflächlich adsorbierten Salze wird das Hinzutreten der Farbstoffteilchen erschwert, so dass eben die Färbung mit der grössten Dispersion bei Abwesenheit von Salzen doch verhältnismässig rasch erfolgen kann.

Das Ziel, das wir uns für die vorliegende Arbeit gesteckt haben war, einen Einblick in die Art der Wirkung einiger aromatischer Sulfosäuren beim Färben der Acetatseidenfaser mit wasserlöslichen Farbstoffen zu gewinnen, um die Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit wasserunlöslichen Farbstoffen auftreten, zu umgehen.

In letzterem Falle gelingt es meist nicht, reproduzierbare Messungen, d. h. übereinstimmende Resultate zu erzielen. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, dass die Grösse der Farbstoffteilchen einen beträchtlichen Einfluss auf die Aufziehgeschwindigkeit und somit auf das Zustandekommen der Färbung hat.

Vor einigen Jahren schon wurden an unserem Institut Versuche angestellt, die Affinitätserhöhung einiger Anthrachinonderivate durch Zusatz von aus der Patentliteratur bekannten und dazu geeigneten Körpern herbeizuführen. Es wurde dabei das Aufziehen von 1-Methylamino-4-p-toluido-anthrachinon und 1,4-Di-p-toluido-anthrachinon usw. auf Acetatseide in Gegenwart von Phenylphosphorsäuren, Naphtalin, Anilin, Nitrobenzol usw. untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch diese zugesetzten Körper eine Steigerung der Affinität erzielt wird. Die Zusammenhänge sind aber aus den oben angeführten Gründen so verwickelt, dass eine Auswertung der Resultate sehr schwer war, weshalb auch auf eine Publikation verzichtet wurde.

Wir haben bereits erwähnt, dass die Teilchengrösse des wasserunlöslichen Suspensionsfarbstoffes eine wichtige Rolle spielt. Infolge elektrostatischer Ladungen treten aber auch Fällungen und Oberflächenpeptisationen ein, die den Farbstoff auf der Oberfläche der Faser labil anlagern und so den Eindruck erwecken, als ob wirklich eine Aufnahme des Farbstoffes durch die Faser stattgefunden habe. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen und streng vergleichbare Resultate zu erzielen, haben wir im vorliegenden Falle ausschliesslich wasserlösliche Farbstoffe untersucht, um eindeutig den Beweis zu erbringen, dass es tatsächlich gelingt, durch Zusatz geeigneter Verbindungen eine Erhöhung der Affinität des Farbstoffes zur Faser herbeizuführen. Angesichts der grossen Zahl von Verbindungen, die zu diesem Zweck von der Technik vorgeschlagen worden sind, konnte naturgemäss bezweifelt werden, dass diese alle im günstigen Sinn wirken würden. Wir haben uns deshalb auf eine bestimmte Klasse von Körpern beschränkt, nämlich auf solche Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe, die mehr oder weniger stark gerbende Eigenschaften besitzen. Verbindungen mit Gerbstoffcharakter wurden gewählt, weil wir mit basischen Farbstoffen arbeiteten.

Mehrfach[1]) ist die Ansicht geäussert worden, dass die basischen Farbstoffe nicht in Form ihrer Salze, sondern als freie Basen auf die Faser aufziehen. Diese Ansicht mag wohl richtig sein, es sind uns aber keine wissenschaftlichen Untersuchungen bekannt, die diese Auffassung beweisen könnten. Es ist zwar bekannt, dass die freien Basen der basischen Farbstoffe eine höhere Affinität zur Acetatseidenfaser besitzen als z. B. deren Chlorhydrate. Bei dem heutigen Stand der Kenntnisse über die Acetatseidenfärberei ist man jedoch eher geneigt, anzunehmen, dass diese erhöhte Affinität durch den stärker elektropositiven Charakter der Verbindungen und durch ihre Schwerlöslichkeit im Wasser bedingt sei. Obschon einige

[1]) Z. B. *Ch. E. Mullin*, Acetate Silk and its dyes, New York, S. 118—119 (1927).

alkylierte Derivate, sowie einige Ester solcher Basen in der Färberei praktische Verwendung finden, so sei doch speziell darauf hingewiesen, dass einige andere Derivate basischer Farbstoffe (gemeint sind z. B. benzoylierte, benzylierte, phenylierte, die in Form ihrer Basen in Wasser schwer löslich sind), trotzdem für die Acetatseide nur eine sehr kleine Affinität besitzen. Wir sind demnach nicht berechtigt, nur die Schwerlöslichkeit in Wasser für die Färbevorgänge in Betracht zu ziehen. Dadurch fällt auch dieses Argument zusammen; ja, in einigen Fällen kann man bestimmt annehmen, dass der basische Farbstoff nicht in Form der freien Base, sondern als Salz (Chlorhydrat) oder als Zinkkomplexsalz auf die Acetatseidenfaser aufzieht. Wir haben deshalb als Zusätze einige Körper gewählt, die nicht nur Salze, sondern auch Additionsverbindungen ergeben können. Diese Körper sind ihrer Natur nach Sulfosäuren, sie können daher mit den Basen Salze bilden. Andererseits besitzen manche dieser von uns gewählten Verbindungen eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die zur Bildung von gerbstoffähnlichen Additionsverbindungen geneigt sind (Lackbildung). Um in dem letzteren Falle vollkommen wasserunlösliche Lacke zu vermeiden, wurde bei der Auswahl der Färbebadzusätze darauf geachtet, dass nur wasserlösliche oder zum mindesten leicht dissoziierbare Verbindungen entstehen.

Untersuchungsmethode.

Die praktische Aufgabe war, quantitativ die Menge Farbstoff zu bestimmen, die von der Faser fest gelöst wurde.

Für unsere Messungen verwendeten wir ausschliesslich die colorimetrische Methode. Durch direkten colorimetrischen Vergleich mit der Anfangskonzentration C_a ergab sich die Endkonzentration C_e entsprechend dem *Beer*'schen Absorptionsgesetz

$$C_a \times l' = C_e \times l, \text{ zu } C_e = C_a \times \frac{l'}{l},$$

und für die Schichtlängen

$$l' = 10 \text{ mm und } l = d \text{ mm zu } C_e = C_a \times \frac{10}{d \text{ mm}}.$$

Aus der Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration erhalten wir die Ausbeute j, d. h. für das Verhältnis von in der Faser gelöstem Farbstoff zu ursprünglich vorhandenem Farbstoff, die einfache Beziehung:

$$j\,\% = 100 \times \frac{C_a - C_e}{C_a}.$$

Da wir nun für alle Versuchsreihen die Anfangskonzentration konstant zu 0,2 g pro Liter hielten, setzten wir willkürlich $C_a = 1{,}0$ und erhielten

$$j\,\% = 100 \cdot \frac{1 - \frac{10 \text{ mm}}{d \text{ mm}}}{1} = 100\left(1 - \frac{10 \text{ mm}}{d \text{ mm}}\right)$$

Wir untersuchten also die Abhängigkeit dieser Ausbeute j an Farbstoff von der Art und der Menge der Zusätze. Dies war aber nur möglich unter der Bedingung, dass alle andern Faktoren, die die Farbstoffaufnahme beeinflussen können, peinlich konstant gehalten wurden.

Diese Forderung war leicht zu erfüllen für die Anfangskonzentration und die angewandte Menge Acetatseide. Bei andern Faktoren wie z. B. Färbetemperatur, Färbedauer und Flottenverhältnis musste erst ihr Einfluss auf die Farbstoffaufnahme untersucht werden.

Für die folgenden Versuchsreihen mit Malachitgrün wählten wir absichtlich einen Zusatz, der die Farbstoffaufnahme verzögert, um eine Sättigung der Faser auch bei langandauerndem Färben zu vermeiden.

Tabelle 1 (Fig. 1).
Temp. 64,0°, Dauer 40 Min.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,77	0,822	0,178	17,8%
0,4%	11,45	0,873	0,127	12,7%
1,0%	10,93	0,915	0,085	8,5%
3,0%	10,58	0,945	0,055	5,5%

Tabelle 2 (Fig. 1).
Temp. 64,0°, Dauer 4 Stunden.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	15,45	0,647	0,353	35,3%
0,4%	13,35	0,749	0,251	25,1%
1,0%	12,5	0,800	0,200	20,0%
3,0%	11,03	0,907	0,093	9,3%

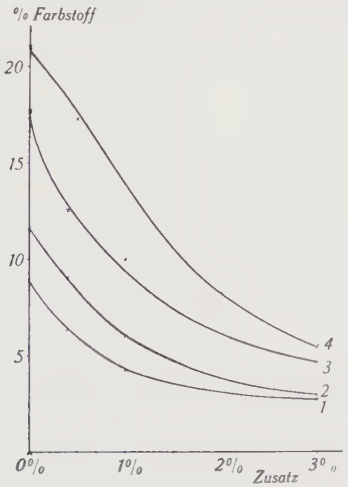

Fig. 1.

1. Temp. 64°, Dauer 40 Min. (Tab. 1).
2. „ 81°, „ 40 „ („ 4).
3. „ 64°, „ 4 Std. („ 2).
4. „ 64°, „ 16 „ („ 3).

Tabelle 3 (Fig. 1).

Temp. 64,0°, Dauer 16 Stunden.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	17,25	0,580	04,20	42,0%
0,5%	15,28	0,654	03,46	34,6%
2,0%	11,97	0,835	01,65	16,5%
3,0%	11,22	0,881	01,09	10,9%

Durch eine Veränderung der Färbedauer wird also der Verlauf der Kurven (siehe Fig. 1) im Prinzip nicht verändert. Es findet lediglich eine proportionale Verschiebung der einzelnen Werte statt. Wie nun zu erwarten war, wirkt sich eine Erhöhung der Färbetemperatur genau wie eine Verlängerung der Färbedauer aus.

Tabelle 4 (Fig. 1).

Temp. 81,0°, Dauer 40 Min.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	13,02	0,768	0,232	23,2%
0,4%	20,20	0,820	0,180	18,0%
1,0%	11,37	0,880	0,120	12,0%
3,0%	10,62	0,942	0,058	5,8%

Abschliessend lässt sich sagen, dass wir darauf hin nicht nur für Temperaturkonstanz innerhalb der einzelnen Versuchsreihe sorgten, sondern auch bei sämtlichen Reihen auf Übereinstimmung der Temperatur und der Färbedauer achteten, um sie direkt miteinander vergleichen zu können.

Über den Einfluss des Flottenverhältnisses auf die Ausbeute an Farbstoff lagen bereits Literaturangaben von *Brandenburger*[1]) vor. Ausgehend von der Voraussetzung, dass es sich beim Färben von Acetatseide tatsächlich um einen Lösungsvorgang handelt, leitet der Autor folgendes ab:

g_1 bedeute die Anzahl g Farbstoff in x g Faser
g_2 „ „ „ g „ in n cm³ Flotte
a „ „ Flottenlänge und
$G = g_1 + g_2$ den Gesamtfarbstoff;

$$\text{dann ist } K = \frac{\text{Konzentration Farbstoff/Faser}}{\text{Konzentration Farbstoff/Flotte}} = \frac{g_1 \, x}{g_2 \, n} = \frac{g_1 \cdot n}{g_2 \cdot x}.$$

$$\text{und da } n = a \cdot x, \text{ ist } K = \frac{g_1 \cdot a \cdot x}{g_2 \cdot x} = \frac{g_1 \cdot a}{g_2} = \text{Konst.}$$

Die Ausbeute am Farbstoff ist nun $j = \frac{g_1}{G}$. Durch Umformen erhalten wir aus $K = \frac{g_1}{g_2} \cdot a = \frac{g_1}{G - g_1} \cdot a$ die Beziehung $j = \frac{g_1}{G} = K/K + a$. Nimmt also die Flottenlänge zu, so muss die Ausbeute abnehmen. Da der Autor dies durch entsprechende Messungen bestätigt fand, sah er darin einen weiteren indirekten Beweis zur Stützung der Lösungstheorie.

Wir konnten im allgemeinen die Angaben von *Brandenburger* bestätigen, auch wenn die Verhältnisse beim Malachitgrün nicht ganz so günstig lagen.

[1]) z. B. *Melliand*'s Textilber. **10**, 215—227 (1929); Rev. gén. Teinture Impr., Blanch., Apprêt, **8**, 15ff. (1930).

Tabelle 5.

a	d mm	$C_e = g_2$	$g_1 = 1 - C_e$	$\frac{g_1}{g_2}$	$K = \frac{g_1}{g_2} \cdot a$
1 : 25	13,7	0,730	0,270	0,370	9,25
1 : 50	12,75	0,784	0,216	0,276	13,3
1 : 100	11,6	0,862	0,138	0,169	16,0
1 : 150	11,1	0,909	0,091	0,100	15,0

Wie die Messungen von K zeigen, stellte sich das vollständige Gleichgewicht zwischen Flotte und Faser bei höheren Konzentrationen eben etwas zu langsam ein. Dasselbe bemerkten wir nämlich auch, als wir unter sonst vollkommen gleichen Umständen das Gewicht der Faser variierten, wie die nachstehende Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, $C_a = 100\ cm^3$ 0,2 g/l

g Faser	d mm	C_e	g	$\frac{g}{\text{Faser}}$	$K = \frac{g}{\text{Faser}} \cdot \frac{1}{C_e}$
1,5 g	11,83	0,865	0,135	0,09	0,104
2,0 g	12,22	0,620	0,180	0,09	0,110
2,5 g	12,90	0,775	0,225	0,09	0,119

Nach all diesen Vorversuchen ergab sich die definitive Versuchsanordnung wie folgt: 100 cm^3 Wasser, die 0,02 g Malachitgrün sowie eine bestimmte Quantität des Zusatzes enthielten, wurden in einem Jenaer Weithalskolben in einen auf 64,0° eingestellten Thermostaten gebracht. Im Kork steckte ein Glasröhrchen, in dem sich ein Glasrührer gerade noch drehen liess (Fig. 2).

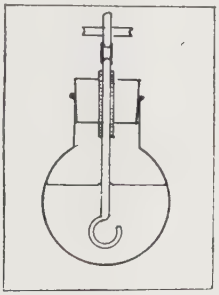

Fig. 2.

Auch ohne Kühler war der Wasserverlust dieser Anordnung innert 24 Stunden so gering, dass er sich mittelst des Colorimeters an einem Blindversuch nicht nachweisen liess. Nach 15 Minuten wurde eine genau abgewogene Menge von 2 g Acetatseide eingebracht und eine Stunde unter ständigem mechanischem Rühren gefärbt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 50. Dabei liess sich die Anfangskonzentration gerade noch ohne Verdünnung bestimmen, und die Faser wies auch ohne Zusatz eine genügend tiefe Färbung auf. Dann liessen wir unter gelegentlichem Umrühren erkalten und nahmen möglichst bald die Ablesungen am Colorimeter vor.

Wir verwendeten die Konstruktion von *Bürker*[1]), deren Vorteil in der Verwendung von 4 Trögen liegt. Ablesefehler, die durch die verschiedene Absorption in den beiden Lichtwegen oder durch eine Eigenfärbung der Lösung bedingt sind, wurden so vermieden. In die Kompensationsgefässe wurden jeweils Lösungen gefüllt, die genau die gleichen Komponenten enthielten wie die zu untersuchende Lösung. Auch die Standardlösung wurde nach den gleichen Prinzipien hergestellt.

Für alle vorliegenden Untersuchungen verwendeten wir dieselbe Acetatseide der *British Celanese* (150 Deniers).

Zur Reinigung wurde sie nach den Angaben von *Kartaschoff*[2]) vorbehandelt, indem sie 4 Stunden mit Benzol und 2—3 Stunden mit Äther im *Soxhlet*-Apparat ausgezogen wurde.

Zusätze und Farbstoffe.

Als Zusätze verwendeten wir drei hydroxylierte Arylsulfosäuren: Phenol-, Kresol- und Xylenolsulfosäuren; dann deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd wie Dioxy-diphenyl-, Dioxy-dimethyl-diphenyl- und Dinaphtyl-methan-disulfosäuren, die bereits zu den künstlichen Gerbstoffen gehören; ferner Tannin als natürlichen Gerbstoff und schliesslich die als Netzmittel bekannten technischen Produkte der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Nekal A und Nekal BX.

Die Standardlösungen der hydroxylierten Arylsulfosäuren wurden durch Auflösen von je 10 g des technisch reinst hergestellten Natriumsalzes und Ansäuern mit Schwefelsäure gegen Methylorange erhalten.

Die Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure entspricht dem Handelsnamen Neradol N[3]). Die Dinaphtyl-methan-disulfosäure trägt den Handelsnamen Neradol ND.

Tannin sowie einige andere Handelsprodukte wurden uns in freundlicher Weise von der *Chemischen Fabrik vormals Sandoz* zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Bei Nekal A und Nekal BX handelt es sich um technische Produkte, die der Literatur nach isopropylierte Naphtalinsulfosäuren sind. Es liegen wohl nicht einheitliche Produkte vor, sondern Gemische von Isomeren, deren Trennung aber zu grosse Schwierigkeiten bot. Für den grössten Teil der Arbeit verwendeten wir als Farbstoffe Malachitgrün[4]) und Rhodamin 6 G[5]), deren reinste Präparate nochmals durch Umkrystallisieren gereinigt wurden.

Messreihen.

Nekal BX und Nekal A.

Da Nekal BX nicht einmal zu 10% in Wasser löslich ist, wurde die Standardlösung zu 5 g in 100 cm³ Wasser angesetzt. Sie ruft

---

[1]) Z. angew. Ch. **36**, 427 (1923).
[2]) *Kartaschoff*, loc. cit.
[3]) Vgl. z. B. *Grasser*, Synthetische Gerbstoffe (1920)
[4]) *Schultz-Julius*, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 754.
[5]) *Schultz-Julius*, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 866.

in einer Lösung von Malachitgrün in geringeren Konzentrationen eine blau opalescierende Trübung hervor, in grösseren einen Niederschlag. Bei einer ersten Versuchsreihe verwendeten wir zur Bestimmung von C_e direkt die leicht getrübte Flotte.

Tabelle 7 (Fig. 3).

% Nekal BX	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,15%	14,10	0,709	0,291	29,1%
0,5%	16,5	0,606	0,394	39,4%
0,65%	18,23	0,549	0,451	45,1%
0,8%	19,94	0,502	0,498	49,8%
1,0%	20,40	0,490	0,501	51,0%
1,5%	25,3	0,395	0,605	60,5%
2,5%	33,3	0,700	0,700	70,0%

Da die Nuance der Flotte vor und nach dem Färben etwas differierte, war die Messgenauigkeit nicht genügend gross. Die entstandene Trübung verschwand aber leicht nach Zugabe von Äthylalkohol. Wir verfuhren nun folgendermassen: Zu 10 cm³ der erkalteten Flotte wurden aus einer Pipette 5 cm³ 96-proz. Äthylalkohol zugegeben, gut umgerührt und gegen eine ebenso hergestellte Standardlösung colorimetriert. Dies ging umso besser, als der gebildete Lack sich nicht nur leicht in Alkohol löst, sondern auch die gleiche Nuance zeigt wie reines Malachitgrün.

Tabelle 8 (Fig. 3).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Nekal BX	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,15%	13,25	0,740	0,260	26,0%
0,20%	14,30	0,699	0,301	30,1%
0,25%	14,58	0,686	0,314	31,4%
0,35%	14,85	0,673	0,327	32,7%
0,5%	15,42	0,649	0,351	35,1%
0,65%	16,85	0,594	0,406	40,6%
0,8%	17,37	0,576	0,424	42,4%
1,0%	18,64	0,536	0,464	46,4%
1,2%	19,36	0,517	0,483	48,3%
1,5%	21,00	0,476	0,524	52,4%
2,0%	23,82	0,420	0,580	58,0%
2,5%	26,6	0,376	0,624	62,4%

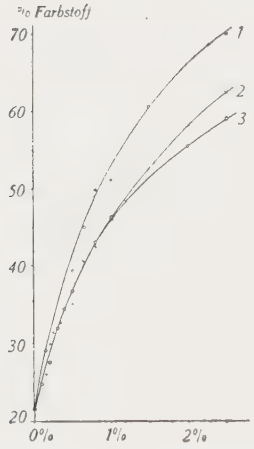

Fig. 3.

1. Nekal BX Tab. 7.
2. Nekal BX Tab. 8 (mit Alkohol).
3. Nekal A Tab. 10 (mit Alkohol).

Wir untersuchten im folgenden, ob der Lack imstande ist, in reinem Zustande die Faser anzufärben. 5 g Malachitgrün wurden mit einem Überschuss an Nekal BX gefällt. Der lackartige Niederschlag wurde abfiltriert und in Eiswasser ausgewaschen, was aber zur Reinigung nicht genügte. Wir kochten ihn deshalb mit einem Liter Wasser, wobei sich ein kleiner Teil löste. Die Hauptmenge schmolz und schwamm als Schicht obenauf. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren blieb das Waschwasser farblos. Der Niederschlag liess sich leicht trocknen und pulverisieren, es war jedoch nicht möglich, ihn in krystallisierter Form zu erhalten.

Es gelang nicht, Messungen über die Farbstoffaufnahme durchzuführen, da alle Suspensionen in Wasser bei 60° bereits geschmolzen waren. Der obenauf schwimmende Lack setzte sich an die Gefässwand an und fiel für die weitere Färbung ausser Betracht. Die Faser wurde zwar angefärbt, aber die Messungen liessen sich nicht reproduzieren. Wir hatten somit die gleichen Schwierigkeiten wie mit gänzlich wasserunlöslichen Farbstoffen.

Schliesslich untersuchten wir auch, ob nicht der Zusatz von Nekal BX eine Quellung der Acetatseide hervorruft, ganz abgesehen davon, dass schon die Lackbildung und die verschiedene Nuance der Färbung gegen die Annahme sprechen, dass sich die Affinitätserhöhung einzig auf eine Quellung zurückführen lasse.

Der Durchmesser einiger Acetatseidenfäden wurde unter dem Mikroskop mit dem Stufenmikrometer an verschiedenen Stellen gemessen. Dann wurde ein Tropfen Nekallösung zugegeben und wieder der Durchmesser der Fäden an denselben Stellen bestimmt. Während der ganzen Dauer der Messung wurde der Objektträger elektrisch geheizt. Die Temperatur wurde durch Paraffin vom Schmelzpunkt 60—70° festgelegt.

Tabelle 9.

Mittel aus mindestens 8 Ablesungen.

Reines Wasser	Zunahme des Durchmessers	9%
5% Nekal BX	„ „ „	8%
9% „ „	„ „ „	7,5%
ca. 15% Nekal BX . . . . (warm gesättigt)	„ „ „	8%

Eine Quellung der Acetatseide durch Nekale lässt sich also nicht nachweisen.

Nekal A verhält sich ganz wie Nekal BX. Auch in diesem Falle wurden 20 cm³ der getrübten Badflüssigkeit mit dem halben Volumen Alkohol versetzt, um die Trübung aufzuheben.

Tabelle 10 (Fig. 3).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Nekal A	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,1%	13,28	0,753	0,247	24,7%
0,2%	13,82	0,724	0,276	27,6%
0,3%	14,68	0,680	0,320	32,0%
0,4%	15,28	0,657	0,343	34,3%
0,5%	15,79	0,633	0,367	36,7%
0,8%	17,53	0,570	0,430	43,0%
1,0%	18,58	0,538	0,462	46,2%
2,0%	22,45	0,445	0,555	55,5%
3,0%	24,4	0,410	0,590	59,0%

Hydroxylierte Arylsulfosäuren.

Da sich auch wieder Nuancenunterschiede zeigten, und ausserdem die Glaskölbchen einen gefärbten Rand aufwiesen, setzten wir zu den 100 cm³ erkalteter Flotte 50 cm³ Alkohol hinzu, rührten rasch um und entfernten die Faser aus dem Bad. Die Kontrollfärbung ohne Zusatz ergab eine etwas geringere Farbstoffaufnahme (18,0% statt 20,8%), d. h. der an den Wänden und oberflächlich an der Acetatseide haftende Farbstoff kann über 2% des ursprünglich angewandten betragen. Der Fehler, der durch die Möglichkeit, dass der Farbstoff von der Faser wieder abgezogen werden könnte, entsteht, dürfte gering sein, da bei einem Kontrollversuch 30-proz. Alkohol kaum gefärbt war, nachdem die gut gewaschene Färbung nochmals darin gespült worden war (1 Minute statt 20 Sekunden).

Tabelle 11 (Fig. 4).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

Phenolsulfosäure	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff	
0,0%	12,20	0,820	0,180	18,0%	20,8%
0,2%	12,20	0,820	0,180	18,0%	20,8%
0,5%	12,22	0,818	0,182	18,2%	21,0%
1,0%	12,43	0,805	0,195	19,5%	22,4%
2,0%	12,55	0,797	0,203	20,3%	23,3%
3,0%	12,55	0,787	0,203	20,3%	23,3%
6,0%	12,53	0,798	0,202	20,2%	23,2%

(Die Ziffern der letzten Kolonne sind umgerechnet.)

Bei der Kresol- und der Xylenol-sulfosäure blieben die Färbebäder vollkommen klar, weshalb diese direkt, d. h. ohne Zugabe von Alkohol, colorimetriert werden konnten.

Tabelle 12 (Fig. 4).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Kresol-sulfosäure	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,62	0,797	0,208	20,8%
0,2%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,5%	13,00	0,769	0,231	23,1%
0,75%	13,20	0,758	0,242	24,2%
1,0%	13,31	0,751	0,249	24,9%
1,5%	13,73	0,728	0,272	27,2%
2,0%	14,12	0,708	0,292	29,2%
3,0%	14,48	0,791	0,309	30,9%
5,0%	15,08	0,663	0,337	33,7%
7,5%	15,9	0,629	0,371	37,1%

Tabelle 13 (Fig. 4).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Xylenol-sulfosäure	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,62	0,792	0,208	20,8%
0,2%	12,87	0,777	0,223	22,3%
0,5%	13,23	0,756	0,244	24,4%
0,75%	13,52	0,740	0,250	26,0%
1,0%	13,88	0,720	0,280	28,0%
1,2%	14,13	0,708	0,292	29,2%
1,5%	14,62	0,684	0,316	31,6%
2,0%	14,97	0,668	0,332	33,2%
3,0%	15,9	0,629	0,371	37,1%
5,0%	17,0	0,602	0,398	39,8%

Tabelle 14 (Fig. 5).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
1,25%	15,9	0,629	0,371	37,1%
2,5%	15,2	0,658	0,342	34,2%
5,0%	14,6	0,685	0,315	31,5%

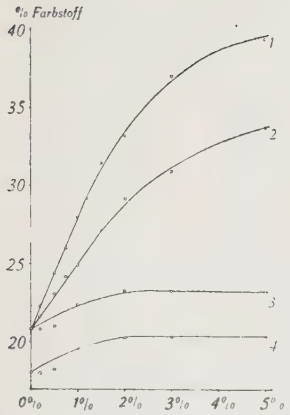

Fig. 4.

1. Xylenolsulfosäure Tab. 13.
2. Kresolsulfosäure Tab. 12.
3. Phenolsulfosäure Tab. 11 (umgerechnet).
4. Phenolsulfosäure Tab. 11.

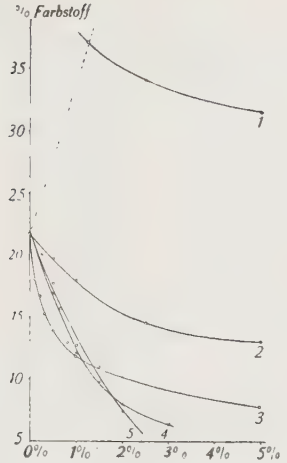

Fig. 5.

1. Dioxy-diphenylmethan-disulfosäure. Tab. 14.
2. Neradol ND, Tab. 17.
3. Tannin, Tab. 18.
4. Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-disulfosäure, Tab. 15.
5. Neradol D, Tab. 16.

Künstliche Gerbstoffe.

Die verwendete Lösung der Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure gab mit Malachitgrün eine Trübung, die mit keinem Mittel zum Verschwinden zu bringen war. Dazu trat noch eine starke Nuancenverschiebung auf. Es blieb uns deshalb nur übrig, die trübe Flotte direkt zur colorimetrischen Bestimmung heranzuziehen (Tab. 14).

Diese Werte sind bestimmt nicht richtig, da der Kontrollversuch ohne Zusatz deutlich ausserhalb der Kurve liegt. Die starke Trübung erklärt ja ohne weiteres den Fehler beim Kolorimetrieren. Es zeigt sich aber doch deutlich, dass dieser Zusatz die Aufziehgeschwindigkeit hemmt.

Die Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-disulfosäure ergab beim Erwärmen mit Malachitgrünlösung in geringen Konzentrationen einen lackartigen Niederschlag, der sich im Überschuss der Sulfosäure wieder löste. Nach dem Färben wurde deshalb so viel Sulfosäure zur Flotte zugefügt, dass die Gesamtkonzentration an Säure 5% bezogen auf das Fasergewicht betrug. Ausserdem gaben wir noch 50 cm^3 Äthylalkohol zu. Auch hier trat wieder eine starke Nuancenverschiebung auf.

Tabelle 15 (Fig. 5).
Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Zusatz	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,5%	12,02	0,832	0,168	16,8%
1,0%	11,36	0,880	0,120	12,0%
1,5%	11,09	0,902	0,098	9,8%
2,0%	10,87	0,920	0,080	8,0%
3,0%	10,69	0,936	0,064	6,4%

Nahezu dieselbe Reihe erhielten wir mit dem Handelsprodukt Neradol D[1]).

Tabelle 16 (Fig. 5).
Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Neradol D	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,5%	12,15	0,823	0,177	17,7%
0,65%	11,8	0,844	0,156	15,6%
1,0%	11,45	0,873	0,127	12,7%
1,5%	11,25	0,889	0,111	11,1%
2,0%	10,8	0,926	0,074	7,4%
2,5%	10,6	0,943	0,057	5,7%

Da derartige künstliche Gerbstoffe also keine Affinitätserhöhung bewirken, führten wir die Versuchsreihe für die Dinaphtylmethan-disulfosäure nur mit dem Handelsprodukt Neradol ND durch[2]).

Tabelle 17 (Fig. 5).
Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Neradol ND	*d* mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,70	0,787	0,213	21,3%
0,25%	12,5	0,800	0,200	20,0%
0,5%	12,45	0,803	0,197	19,7%
1,0%	12,2	0,820	0,180	18,0%
2,5%	11,7	0,855	0,145	14,5%
5,0%	11,5	0,870	0,130	13,0%

Tannin.

Tannin gibt mit Malachitgrün den bekannten Lack, der sich leicht in Äthylalkohol löst. Bei der colorimetrischen Bestimmung verfuhren wir daher genau wie bei der Phenolsulfosäure (S. 1238).

[1]) D.R.P. 291457, *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*
[2]) D.R.P. 290965, *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*

Tabelle 18 (Fig. 5).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Tannin	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,67	0,789	0,211	21,1%
0,1%	12,2	0,820	0,180	18,0%
0,2%	12,0	0,833	0,167	16,7%
0,3%	11,8	0,847	0,153	15,3%
0,5%	11,6	0,862	0,138	13,8%
0,8%	11,5	0,870	0,130	13,0%
1,0%	11,35	0,881	0,119	11,9%
2,0%	11,0	0,909	0,101	10,1%
5,0%	10,85	0,922	0,078	7,8%
10,0%	10,55	0,948	0,052	5,2%

Auch hier versuchten wir wieder, mit dem gereinigten Lack Färbungen vorzunehmen. 5 g Malachitgrün wurden mit 5 g Tannin in der Hitze gefällt, der Niederschlag filtriert und gut ausgewaschen. Eine Aufschlämmung des so gereinigten Niederschlages ergab eine so geringe Färbung der Faser, dass auf eine quantitative Bestimmung verzichtet wurde. Auch ein Zusatz von Essigsäure erhöhte die Färbung kaum, während der Einfluss der Essigsäure beim Färben nach der gewöhnlichen Methode immerhin nachweisbar ist.

Tabelle 19.

Temp. 64,0°, Dauer 2 Stunden, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Tannin-Essigsäure	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	11,25	0,889	0,111	11,1%
0,5%	11,43	0,875	0,125	12,5%
1,0%	11,75	0,852	0,148	14,8%

Ergebnisse.

Die oben im einzelnen aufgeführten Messresultate ergeben folgendes Bild für die Wirksamkeit der verwendeten Produkte:

Tabelle 20 (Fig. 6).

Zusatz	0,0%	0,5%	1,0%	2,0%
Phenolsulfosäure	20,8%	21,0%	22,3%	23,1%
Kresolsulfosäure	20,8%	23,1%	24,9%	29,2%
Xylenolsulfosäure	20,8%	23,4%	28,0%	33,2%
Nekal A	21,6%	36,7%	47,2%	55,5%
Nekal BX	21,6%	35,1%	46,4%	58,0%
Tannin	21,1%	13,8%	11,9%	10,1%
Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	wirkt verzögernd			
Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	21,6%	16,8%	12,0%	8,0%
Neradol D	21,6%	17,7%	12,7%	7,4%
Dinaphtyl-methan-disulfosäure	21,3%	19,7%	18,0%	15,5%

Noch übersichtlicher gestalteten sich die Verhältnisse, als wir in Anlehnung an die Arbeiten von *Kartaschoff*[1]) den Verteilungskoeffizienten für Malachitgrün zwischen Wasser und Äthylacetat untersuchten. Wie schon mehrfach gesagt wurde, lässt sich der Färbevorgang als Ausschütteln des Farbstoffes aus seiner wässerigen Lösung durch die Essigester der Cellulose auffassen. Es sollte nun eine gewisse Parallele in der Wirksamkeit der Zusätze beobachtet werden, wenn wir statt der Acetyl-cellulose einen ähnlichen Ester, nämlich Äthylacetat, verwendeten.

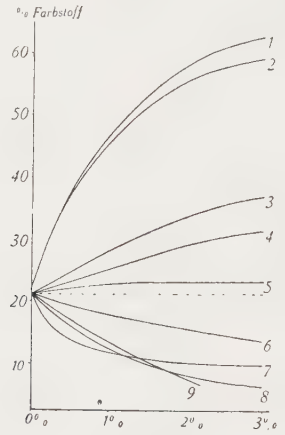

Fig. 6.

1. Nekal BX, Tab. 8.
2. Nekal A, Tab. 10.
3. Xylenolsulfosäure, Tab. 13.
4. Kresolsulfosäure, Tab. 12.
5. Phenolsulfosäure, Tab. 11.
6. Neradol ND, Tab. 17.
7. Tannin, Tab. 18.
8. Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-disolfosäure, Tab. 15.
9. Neradol D, Tab. 16.

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von den verschiedenen Zusätzen wurde folgendermassen bestimmt.

20 cm³ einer wässerigen Lösung von Malachitgrün wurden mit 20 cm³ Äthylacetat und 1 cm³ der 10-proz. Lösung des Zusatzes 5 Minuten geschüttelt. Nach ca. 2 Stunden, nachdem sich die beiden Schichten klar getrennt hatten, wurde die wässerige Lösung abpipettiert und, wie oben angegeben, ihre Konzentration bestimmt (C_e). Die Konzentration im Ester liess sich zwar nicht direkt colorimetrisch bestimmen, dagegen leicht ausrechnen als Differenz zwischen der Anfangskonzentration und der Konzentration im Wasser, wenn man den Fehler in den Konzentrationen vernachlässigt, der dadurch entsteht, dass die beiden Flüssigkeiten ineinander etwas löslich sind.

[1]) *Kartaschoff*, Helv. **9**, 156 (1926).

Als Blindversuch wurden 20 cm³ der Vorratslösung mit 1,4 cm³ Ester entsprechend einer Löslichkeit von 7% geschüttelt, bis alles gelöst war. Die Farbstoff-Konzentration dieser mit Ester gesättigten Lösung wurde zu 0,20 g pro Liter bestimmt (C_a).

Tabelle 21.

Zusatz 1 cm³	C (H_2O)	C (Ester)	Verteilungs-Koeffizient	Bemerkungen
Wasser	0,17 g/l	0,03 g/l	5 : 1	Ester farblos
Phenolsulfosäure .	0,12	0,08	1½ : 1	
Kresolsulfosäure .	0,026	0,175	1 : 7	
Xylenolsulfosäure	0,016	0,185	1 : 12	
Nekal A	0,005	0,20	1 : 40	sehr stabile Emulsionen
Nekal BX . . .	0,005	0,20	1 : 40	
Dioxy-diphenyl-methandisulfosäure	0,20	0,005	40 : 1	Ester farblos
Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure . .	0,175	0,025	7 : 1	
Dinaphtyl-methan-disulfosäure . .	0,18	0,02	9 : 1	
Tannin	—	—	0 : 0	unlöslicher Lack
T. + 1 cm³ Eisessig	0,02	0,18	1 : 9	

Vor allem fällt die grosse Wirksamkeit der alkylierten Naphtalinsulfosäuren (Nekale) auf, die es erlauben, mit Malachitgrün bei einem geeigneten Prozentsatz bis 2,5 mal stärkere Färbungen zu erzielen.

Ferner gestaltet sich die Wirkung der Phenol- und der kondensierten Phenolsulfosäuren sehr lehrreich. Während die Einführung von Alkylgruppen in den Phenolrest eine Erhöhung der Affinität des Farbstoffes bedingt, wie die Reihe

Prozent	Phenol-sulfosäure	Kresol-sulfosäure	Xylenol-sulfosäure
0,5%	21,0%	23,1%	24,4%
1,0%	22,3%	24,9%	28,0%
2,0%	23,1%	29,2%	33,2%

dies zeigt, so bedingt die Einführung einer Methylengruppe gerade das entgegengesetzte Resultat:

2%	1%	0%	1%	2%
Kresolsulfosäure		—	Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	
29,2%	24,9%	20,8%	12,0%	8,0%
Phenolsulfosäure		—	Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	
23,1%	22,3%	20,8%	wirkt verzögernd	
Alkylnaphtalin-sulfosäure		—	Dinaphtyl-methan-disulfosäure	
55,5%	46,2%	21,6%	18,0%	15,5%

Daraus ergibt sich, dass die Paarung von aromatischen Resten, seien sie hydroxylhaltig oder nicht, die affinitätserhöhende Wirkung der genannten Produkte stark erniedrigt.

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass besonders die Alkylgruppen als Vermittler beim Zustandekommen der Färbung eine Rolle spielen, ein Resultat, das bis jetzt nicht eindeutig erklärt werden kann.

Andererseits geben die erhaltenen Resultate doch gewisse Richtlinien über die notwendige Zusammensetzung der Zusätze, von denen man eine Erhöhung der Affinität des Farbstoffes zu der Faser erwarten darf. Es sollen alkylgruppenreiche Verbindungen sein von nicht zu hohem Molekulargewicht. Sie sollen wohl leimfällende, d. h. gerbstoffähnliche Eigenschaften besitzen, jedoch keine eigentlichen Gerbstoffe sein, die mit basischen Farbstoffen schwer lösliche Lacke bilden. Die Bildung solcher Lacke soll peinlichst vermieden werden, da diese auf die Acetatseide nicht aufziehen. Erwünscht ist jedoch die Bildung labiler Additionsverbindungen, die möglicherweise sich in der Acetatseide wieder dissoziieren können.

Diese theoretischen Schlüsse stehen zwar scheinbar in Widerspruch mit den Messungen, die mit den alkylierten Naphtalinsulfosäuren erhalten wurden, sind aber durch weitere praktische Versuche begründet worden. Die soeben genannten Alkylnaphtalinsulfosäuren geben nämlich mit zahlreichen basischen Farbstoffen Niederschläge, die nicht auf die Faser aufziehen und die daher gerade eine Erniedrigung der Ausbeute an Farbstoff statt einer Erhöhung bewirken.

Wie der Vergleich der Tabellen 20 und 21 zeigt, bestehen weitgehende Parallelen zwischen den Verteilungskoeffizienten Wasser Äthylacetat und der Farbstoffaufnahme aus der wässerigen Lösung durch die Faser. Um dies noch weiter zu verfolgen, haben wir bei einem andern basischen Farbstoff, Rhodamin 6 G, zuerst die Verteilungskoeffizienten bestimmt, um daraus den Einfluss der Zusätze beim Färben zu folgern.

Tabelle 22.

Zusatz 1 cm³	C (H_2O)	C (Ester)	Vert.-Koeff.
Wasser	0,10 g/l	0,35 g/l	1 : 3,5
Phenolsulfosäure	0,07	0,38	1 : 5,5
Kresolsulfosäure	0,03	0,42	1 : 14
Xylenolsulfosäure	0,02	0,43	1 : 22
Nekal A	0,025	0,425	1 : 17
Nekal BX	0,01	0,44	1 : 40
Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	0,44	0,01	40 : 1
Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	0,36	0,09	4 : 1
Tannin	0,01	0,44	1 : 40

Demnach sollten Phenol-, Kresol-, Xylenolsulfosäure und Nekal A tiefere Färbungen ergeben, Nekal BX und der Tanninlack ganz tiefe, dagegen Dioxy-diphenyl- und Dioxy-dimethyl-diphenyl-methandisulfosäure gar keine.

Wie die folgende Tabelle 23 zeigt, ist die Übereinstimmung mit den tatsächlich erhaltenen Färbungen recht zufriedenstellend:

Je 5 g Acetatseide wurden eine Stunde bei 70° gefärbt in einer Flotte von 250 cm³. Die Angaben über Farbtiefe beziehen sich auf eine Färbung von 2% Rhodamin 6 G ohne Zusatz.

Tabelle 23.

Zusatz	Flotte	Färbung	Bemerkungen
6% Phenolsulfosäure	—	ca. 20% stärker	
6% Kresolsulfosäure	schwache Trübung	ca. 50% „	
6% Xylenolsulfosäure	Trübung	ca. 75% „	
5% Nekal A	„	ca. 100% „	
5% Nekal BX	„	ca. 75% „	
2,5% Tannin	Niederschlag	ca. 5 mal tiefer	Nuancenverschiebung
5% Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	—	kaum gefärbt	
5% Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	schwache Trübung	angefärbt	
5% Di-naphtyl-methan-disulfosäure	Trübung	ca. 50% heller	

Zu den Nekalen ist zu bemerken, dass, obwohl die Flotte nach dem Färben keine wesentlichen Mengen an Farbstoff mehr enthielt, doch nur doppelt so tiefe Färbungen erzielt wurden als ohne Zusatz. Die Hauptmenge des Farbstofflackes war nämlich nur auf der Ober-

fläche der Faser angelagert, und ging bereits beim Waschen mit kaltem Wasser wieder ab. Deshalb sind auch Wasser- und Waschechtheit gering. Auch auf das spezielle Verhalten des Tanninlackes von Rhodamin 6 G sei noch einmal hingewiesen, der in Äthylacetat und in Acetyl-cellulose sehr gut löslich ist und auch eine gute Wasserechtheit besitzt.

Da die vorliegende Arbeit zum Zwecke des Studiums der praktischen Anwendung von Zusätzen in der Färberei unternommen wurde, haben wir eine ganze Reihe von Färbungen mit verschiedenen basischen Farbstoffen im Überschuss bei einer Temperatur von 70° in einer Flotte 1 zu 50 und während einer Stunde ausgeführt.

Als Zusätze verwendeten wir 5% Xylenolsulfosäure und 5% Nekal BX. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 24.

Farbstoff	5% Xylenolsulfosäure		5% Nekal	
	Flotte	Färbung	Flotte	Färbung
2% Tannoflavin (934) .	Trübung	nicht erhöht	Niederschlag	nicht erhöht
2% Auramin (752) . . .	—	etwas erhöht	Niederschlag	etwas schwächer, milchigtrübe
1% Rhodamin (864) . . .	—	sehr schwache Färbung	—	sehr schwache Färbung
1% Rhodamin 6 G (866)	—	ca. 75% stärker	Niederschlag	ca. 75% stärker
1% Malachitgrün (754) .	—	ca. 3 mal stärker	Niederschlag Bad ausgez.	ca. 5 mal stärker
1% Brillantgrün kryst. (760)	Niederschlag	ca. 3 mal stärker, rein	Niederschlag, Bad ausgez.	ca. 4 mal stärker, trüb
1% Fuchisn (780) . . .	Trübung	ca. 50% stärker	Trübung	ca. 50% schwächer
1% Methylviolett 5 B O (785) . . .	Trübung	ca. 20% stärker	Trübung	nicht erhöht
1% Viktoriablau B (822)	Niederschlag Bad ausgez.	ca. 80% rein	Niederschlag	nur ca. 10%
1% Nachtblau (823) . . .	Niederschlag Bad ausgez.	nur ca. 50%	Niederschlag	nur ca. 10%
1% Methylenblau D B (1038) . . .	Niederschlag Bad ausgez.	ca. 30% stärker rein	Niederschlag	ca. 30% stärker trüb
3% Bismarckbraun R (318)	Niederschlag Bad ausgez.	etwas schwächer, gelber	Niederschlag Bad ausgez.	etwas schwächer, gelber

Die eingeklammerten Indexziffern beziehen sich auf die Farbstofftabellen von *Schultz-Julius*, 7. Auflage 1931.

Diese Zusammenstellung zeigt nun, dass die weiter oben gemachten Angaben über die Eigenschaften der Zusätze durch das Ergebnis unserer Versuche bestätigt wurden.

Nekale wirken wohl in einigen seltenen Fällen affinitätserhöhend, besitzen aber den grossen Nachteil, trübere Färbungen zu geben, was wahrscheinlich durch die hervorgerufene Lackbildung bedingt ist. Dieser Nachteil ist bei den alkylierten Phenolsulfosäuren viel weniger ausgeprägt und würde daher eine industrielle Anwendung erlauben, sofern die Echtheiten der erzielten Färbungen besser wären. Diesbezügliche Versuche haben aber gezeigt, dass weder die Wasserechtheit noch die Waschechtheit verbessert wurden. Besonders schlimm steht es aber mit der Reibechtheit, welche als sehr schlecht bezeichnet werden darf.

Zum Schluss sei mir gestattet, meinem Lehrer und Vater Herrn Prof. *A. L. Bernoulli* zu danken für das Wohlwollen und die Förderung, die er mir während meines ganzen Studiums zuteil werden liess.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss untersucht, den einige Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe auf die Affinität wasserlöslicher (basischer) Farbstoffe, insbesondere Malachitgrün, zur Acetatseidenfaser ausüben.

2. Die Wirksamkeit derartiger Zusätze lässt sich nicht auf eine Änderung des Quellungszustandes der Acetatseidenfaser zurückführen.

3. Die Einführung von Alkylgruppen in den Phenolsulfosäurerest bewirkt eine Erhöhung der Affinität. Es lässt sich folgende Reihe mit steigender Wirkung aufstellen: ohne Zusatz, Phenol-, Kresol-, Xylenolsulfosäure.

4. Alkylierte Naphtalinsulfosäuren führen meist zu in Wasser schwer löslichen Additionsverbindungen, die von der Acetatseide wohl rasch angelagert, jedoch von ihr kaum gelöst werden.

5. Die Erhöhung des Molekulargewichtes durch Kondensation zweier alkylierter Phenol- oder Naphtalinsulfosäurereste mit Formaldehyd (Einführung einer Methylengruppe) bedingt eine Verminderung der Affinität, da diese künstlichen Gerbstoffe meist wasserunlösliche Lacke bilden (Vergleich mit Tanninlack). Es ergab sich folgende Reihe mit steigender Wirkung:

Dioxy-diphenyl-, Dioxy-dimethyl-diphenyl-, Di-naphtyl-methandisulfosäure, ohne Zusatz.

6. Die weitgehenden Parallelen zwischen den Verteilungskoeffizienten Wasser/Äthylacetat und Wasser/Acetatseide bestätigen, dass es sich bei der Farbstoffaufnahme durch Acetatseide um einen echten Lösungsvorgang handelt.

Curriculum vitae.

Ich, *Peter Ferdinand Bernoulli*, Bürger von Basel, wurde am 1. Mai 1908 in Aachen (Rheinland) geboren als Sohn des August Leonhard Bernoulli und seiner Gattin Berta, geb. Hartmann. Ich besuchte 12 Jahre lang die Schulen von Basel und erhielt am 29. März 1927 das Reifezeugnis des humanistischen Gymnasiums.

Im Sommersemester 1927 bereitete ich mich auf die E. T. H. vor, blieb aber dann doch in Basel und studierte Chemie, Physik und Mathematik. Nach 5 Semestern legte ich vor Herrn Prof. Fichter am 6. März 1930 eine Prüfung in anorganischer und analytischer Chemie ab.

Das Sommersemester 1930 verbrachte ich an der Universität Montpellier (Dep. Hérault, Frankreich), am „Institut des Ingénieurs-Chimistes". Im folgenden Winter arbeitete ich daselbst im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Marcel Godechot, Doyen de la Faculté des Sciences, und bestand am 28. März 1931 das „Diplôme d'Etudes Supérieures", nach Genehmigung meiner Diplomarbeit über: „Synthèses de la série cyclooctanique".

Dann kehrte ich nach Basel zurück und bekleidete an der Anstalt für Physikalische Chemie die Stelle eines Unterrichtsassistenten. Die vorliegende Dissertation wurde Ostern 1932 unter Leitung meines Vaters, Herrn Prof. A. L. Bernoulli, begonnen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika der nachgenannten Dozenten:

In *Basel:* Bernoulli, Buchner, Bürki, Edlbacher, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Meuli, Ostrowski, Ruggli, Rupe, Schmid, Spiess und Veillon.

In *Montpellier:* Carrière, Mlle Cauquil, Durant, Gay, Godechot, Mion.